

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2590790号

(45) 発行日 平成9年(1997)3月12日

(24) 登録日 平成8年(1996)12月19日

| (51) Int.Cl. <sup>9</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| C 0 8 F 36/14             | M P L |        | C 0 8 F 36/14 | M P L  |

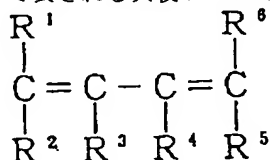
請求項の数 1 (全 15 頁)

|           |                  |           |  |
|-----------|------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願昭63-91286      | (73) 特許権者 | 999999999<br>日本合成ゴム株式会社<br>東京都中央区築地2丁目11番24号 |
| (22) 出願日  | 昭和63年(1988)4月15日 | (72) 発明者  | 小野 寿男<br>東京都中央区築地2丁目11番24号 日本<br>合成ゴム株式会社内   |
| (65) 公開番号 | 特開平1-263103      | (72) 発明者  | 伊藤 克美<br>東京都中央区築地2丁目11番24号 日本<br>合成ゴム株式会社内   |
| (43) 公開日  | 平成1年(1989)10月19日 | (72) 発明者  | 上川 達男<br>東京都中央区築地2丁目11番24号 日本<br>合成ゴム株式会社内   |
|           |                  | (74) 代理人  | 弁理士 白井 重隆                                    |
|           |                  | 審査官       | 中島 庸子  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役ジエンスルホン化物重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】  
【請求項1】 一般式 (I) で表される共役ジエンのスル\*



(式中、R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>は、水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または-SO<sub>3</sub>Xであり、ここでXは水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基もしくはアミノ基であり、R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>の少なくとも1つは-SO<sub>3</sub>Xである。)

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、水溶性または親水性の共役ジエンスルホン

2  
\* ホン化物をラジカル重合またはアニオン重合する共役ジエンスルホン化物重合体の製造方法。

..... (I)

化物重合体の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

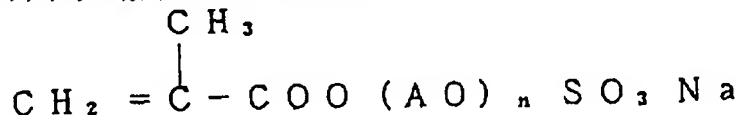
10 従来より、水溶性および/または親水性単量体としては、アクリル酸もしくはメタクリル酸などのカルボキシル基を有する単量体、あるいはアリルスルホン酸もしくはビニルスルホン酸などのスルホキシル基を有する単量体などが知られている。

また、前記単量体のナトリウム塩、カリウム塩、リチ

これらの単量体は、単独あるいは他の単量体と共重合することによって、水溶性重合体あるいは親水性重合体として広く工業的に生産されている。例えば、ポリアクリル酸は、炭酸カルシウムの分散剤として使われたり、一部架橋することによって吸水性ゲルとして利用されている。

また、ゴムや樹脂の改質を目的として、他のビニル単量体とアクリル酸やメタクリル酸を共重合した例が数多く知られている。さらに、ラテックスの改質においても、アクリル酸やメタクリル酸を共重合することが行われている。

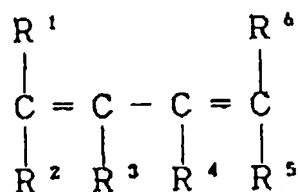
しかしながら、これらのアクリル酸やメタクリルなど\*



で表されるメタクリル酸エステル系単量体（例えば、三洋化成（株）製、エレミノールRS-30）のようなスルホン基を有する単量体も開発されている。

これらの単量体は、強酸性であり、かつラジカル重合性についても優れているが、単量体の分子量が大きく、単位重量あたりのスルホン基が少なく、しかも合成ルートが多段階を経るために製造工程が複雑になり、コスト高となる。

このため、得られる重合体のイオン交換容量も低く、工業的生産性が劣り、コスト高となり、使用用途が自ずと制限されてくる。



（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または $-\text{SO}_3\text{X}$ であり、ここでXは水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基もしくはアミノ基であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ の少なくとも1つは $-\text{SO}_3\text{X}$ である。）

本発明は、前記一般式（I）で表されるスルホン化物を重合することにある。

ここで、本発明に使用される前記スルホン化物は、共役ジエンを該ジエンの二つの二重結合を残したまま、スルホン基を導入した化合物である。

本発明において、スルホン化物に使用される共役ジエンとしては、例えば1,3-ブタジエン、1,2-ブタジエン、1,2-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、2,3-ペンタジエン、イソプレン、1,2-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、2,3-ヘキサジエン、2,4-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、

他方、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、またはイソブチレンと三酸化イオウとを反応させて得られるメタクリルスルホン酸などは、強酸性のスルホン基を有するビニル単量体であり、その重合体は、強酸性であり乳化力に優れるが、単量体自体はラジカル重合性に乏しいという欠点を有していて、重合体収率が低く、分子量が低いものしか得られない。

これに対し、p-スチレンスルホン酸ナトリウムなどのスチレン系単量体（例えば、東ソー（株）製、スピロマー）、あるいは一般式

※〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、これら従来技術の問題点を背景になされたもので、強酸性を示すスルホン基を有し、イオン交換容量が多く、かつ高分子量の重合体を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、一般式（I）で表される共役ジエンのスルホン化物（以下、単に「スルホン化物」という）をラジカル重合またはアニオン重合する共役ジエンスルホン化物重合体（以下、単に「スルホン化物重合体」という）の製造方法を提供するものである。

．．．．．（I）

1,2-ヘプタジエン、1,3-ヘプタジエン、1,4-ヘプタジエン、1,5-ヘプタジエン、1,6-ヘプタジエン、2,3-ヘプタジエン、2,5-ヘプタジエン、3,4-ヘプタジエン、3,5-ヘプタジエン、2-フェニルブタジエンなどのほか、分岐した各種のジエン類が挙げられる。

これらの共役ジエンは、1種または2種以上を併用することができる。

この共役ジエンのスルホン化物を製造するには、例えば共役ジエンの二重結合を下記に示す方法でスルホン化して製造することができる。

すなわち、共役ジエンに三酸化イオウをスルホン化剤として用い、日本化学会編集、実験化学講座に示されているような公知の条件でスルホン化することができる。

この場合のスルホン化剤としては、通常、三酸化イオウ単独のほか、三酸化イオウと電子供与性化合物との錯体が使用される。

ここで、電子供与性化合物としては、N,N-ジメチル

5

ホルムアミド、ジオキサン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル類；ピリジン、ピペラジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアミン類；ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィドなどのスルフィド類；アセトニトリル、エチルニトリル、プロピルニトリルなどのニトリル化合物などが挙げられ、このうちでもN,N-ジメチルホルムアミド、ジオキサンが好ましい。

スルホン化剤の量は、共役ジエン1モルに対して、通常、三酸化イオウ換算で0.1~10モル、好ましくは0.5~3モルであり、0.1モル未満では反応収率が低く、一方10モルを超えると未反応三酸化イオウが多くなり、アルカリで中和したのち、多量の硫酸ナトリウムを生じ、純度が低下するため好ましくない。

このスルホン化の際には、スルホン化剤である三酸化イオウに不活性な溶媒を使用することもでき、この溶媒としては、例えばクロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物；液体二酸化イオウ、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素が挙げられる。

これらの溶媒は、適宜、2種以上混合して使用することができる。

このスルホン化の反応温度は、通常、-70~200℃、好ましくは-30~50℃であり、-70℃未満ではスルホン化反応が遅くなり経済的でなく、一方200℃を超えると副反応を起こし、生成物が黒色化する場合があり好ましくない。

かくて、共役ジエンに三酸化イオウが環状に結合した環状中間体（共役ジエンの環状スルホン酸エステル、一般名称スルトン、以下「環状中間体」という）が生成する。

本発明で使用される前記一般式（I）で表されるスルホン化物は、この環状中間体に塩基性化合物を作用させることにより、この環状結合をスルホン基が結合した二重結合に変化させることによって得られる（以下「二重結合化」という）。

この塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウム-*t*-ブトキシド、カリウム-*t*-ブトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド；メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、アミルリチウム、プロピルナトリウム、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムブロマイド、プロピルマグネシウムアイオダイド、ジエチルマグネシウム、ジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機金属化合物；アンモニア水、トリメチルアミン、ト

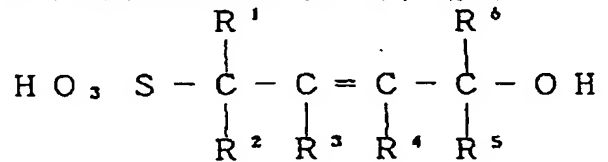
6

リエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、ピペラジンなどのアミン類；ナトリウム、リチウム、カリウム、カルシウム、亜鉛などの金属化合物を挙げることができる。

これらの塩基性化合物は、1種単独で使用することも、また2種以上を併用することもできる。

これらの塩基性化合物の中では、アルキル金属水酸化物が好ましく、特に水酸化ナトリウムが好ましい。

塩基性化合物の使用量は、共役ジエン1モルに対して、通常、0.1~3モル、好ましくは0.5~3モルであり、0.1モル未満では、環状結合の二重結合化が促進されず、環状化合物のままで残ったり、一般式



で表されるヒドロオキシオレフィンを生成し、重合性能をほとんど有しない化合物が生成する。

一方、10モルを越えると、未反応アルカリが多く残り製品の純度が低下し好ましくない。

この環状中間体の二重結合化の際には、前記塩基性化合物を水溶液の形で使用することもでき、あるいは塩基性化合物に不活性な有機溶媒に溶解して使用することもできる。

この有機溶媒としては、前記各種の有機溶媒のほか、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングルコールなどのアルコール類などが挙げられる。

これらの溶媒は、適宜、2種以上混合して使用することができる。

塩基性化合物を水溶液または有機溶媒溶液として使用する場合には、塩基性化合物濃度は、通常、1~70重量%、好ましくは10~50重量%程度である。

また、二重結合化の反応温度は、通常、-30~150℃、好ましくは-10~70℃、より好ましくは0~50℃で行われ、また常圧、減圧あるいは加圧下の何れでも実施することができる。

さらに、二重結合化の反応時間は、通常、0.1~24時間、好ましくは0.5~5時間である。

また、この二重結合化に際しては、環状中間体に水あるいはアルコールを加えたのち、脱水反応や脱アルコール反応によっても、目的とする一般式（I）で表されるスルホン化物が得られる。

なお、このようにして得られるスルホン化物のカチオン種は、特に限定されるものでないが、水溶性にするためには、水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アミンなどが好ましい。

前記アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウムな

どを、アミンとしてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミンなどのアルキルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどのポリアミン、モルホリン、ピペリジンなどを、アルカリ土類金属としてはカルシウム、マグネシウムなどを例示することができる。

また、これらのカチオン種は、種々のイオン交換技法により他種のカチオン種と相互に交換することが可能である。

本発明は、以上の一般式 (I) で表されるスルホン化物を重合することを特徴とするが、この重合に際してはスルホン化物のほかに、これと共重合可能な他の単量体（以下「他の単量体」という）を99重量%以下、好ましくは1~98重量%、さらに好ましくは10~90重量%程度共重合することも可能である。

この共重合可能な他の単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレンなどの芳香族化合物；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリルなどのアクリル酸あるいはメタクリル酸のアルキルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのモノもしくはジカルボン酸またはジカルボン酸の無水物；ブタジエン、イソプレン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1-クロロ-1,3-ブタジエンなどの脂肪族共役ジエン；アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのビニルシアン化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルメチルエチルケトン、ビニルメチルエーテル、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、アリルアセテート、メタアリルアセテート、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクロレイン、アリルアルコールなどが使用される。

本発明は、前記一般式 (I) で表されるスルホン化物、さらに必要に応じてこれと共重合可能な他の単量体とを、例えば水あるいは有機溶媒などの重合用溶媒の存在下に、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤などを使用してラジカル重合する。

ここで、ラジカル重合に使用される重合用有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；キシレン、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素；ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素を挙げることができる。

これらの重合用溶媒のなかでは、水またはメタノール

が好ましい。

ラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩系開始剤；過酸化水素などの無機系開始剤；クメンハイドロパーオキシド、イソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどの有機過酸化物；あるいはアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系開始剤で代表される有機系開始剤を挙げることができる。

このラジカル重合開始剤の使用量は、単量体の総計量100重量部に対して、好ましくは0.01~10重量部、特に好ましくは0.1~5重量部である。

連鎖移動剤としては、t-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、t-ヘキシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン系化合物が、通常、単量体の総計量100重量部に対して0.001~10重量部程度使用される。

なお、ラジカル重合を促進させるために、例えばピロ重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、グルコース、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、L-アスコルビン酸およびその塩、亜硫酸水素ナトリウムなどの還元剤；グリシン、アラニン、エチレンジアミン四酢酸ナトリウムなどのキレート剤を併用することもできる。

ラジカル重合に際しては、前記ラジカル開始剤、連鎖移動剤などのほかに、必要に応じて各種電解質、pH調整剤などを併用し、単量体の総計量で100重量部に対して水50~1,000重量部、あるいは有機溶媒50~1,000重量部と、前記ラジカル開始剤、連鎖移動剤などを前記範囲内の量で使用して、重合温度-50~200℃、好ましくは0~150℃、特に好ましくは5~80℃、重合時間0.1~40時間の重合条件下でラジカル重合される。

前記スルホン化物を主成分とする単量体の添加方法は特に制限されるものではなく、一括添加法、連続添加法あるいは分割添加法などの任意の方法が採用される。

なお、得られるスルホン化物重合体の最終的な重合転化率は、10%以上、特に30%以上であることが好ましい。

また、本発明の重合方法は、前述のラジカル重合に限定されるものではなく、従来公知のアニオン重合によっても、目的とするスルホン化物重合体を得ることができる。

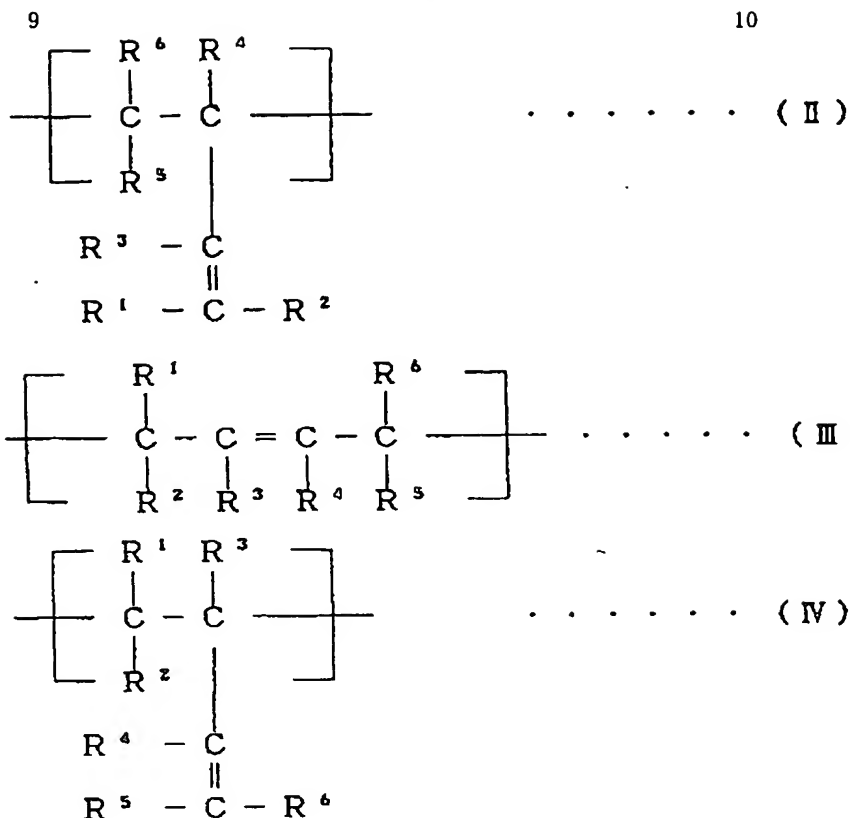
このようにして得られるスルホン化物重合体は、下記一般式 (II)、一般式 (III) および/または一般式 (IV) で表される繰り返し構造単位を有する。

10

20

30

40



〔一般式 (II) ~ (IV) において、 $R^1 \sim R^6$ は、前記一般式 (I) に同じ。〕

このようにして得られるスルホン化物重合体のポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算重量平均分子量は、用いられる用途によって一義的に決めることはできないが、通常、500から5,000,000、好ましくは1,000~500,000である。

本発明により得られるスルホン化物重合体は、イオン交換法あるいは中和反応などにより酸型またはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アミンなどの塩に相互に交換することができる。

また、かくして得られたスルホン化物重合体は、重合に先立ちスルホン化物に塩が形成されていない場合には、次いで水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水などのごときアルカリ水溶液中で中和され、ここでスルホン基の少なくとも一部が塩を形成している水溶性または親水性の重合体の塩が得られる。ここで、スルホン化重合体のスルホン基に塩を形成させるためのカチオン種、すなわちスルホン化物のカチオン種は、特に限定されるものでないが、水溶性にするためには、前述の水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アミンなどが好ましい。

また、これらのカチオン種は、種々のイオン交換技法により他種のカチオン種と相互に交換することが可能である。

かくして水溶性 (共) 重合体塩の水溶液が調製されるが、本発明においては、必要に応じて水溶液からこれら

の塩を分離乾燥することによって固形の水溶性 (共) 重合体塩を得ることができる。

なお、スルホン基の中和の度合は、(共) 重合体塩が水溶性または水分散性となる範囲内で適宜選択すればよく、さらにスルホン基がそれぞれ異なった塩を形成していてもよい。

30 本発明に使用されるスルホン化物あるいはこれから得られるスルホン化物重合体の構造は、赤外線吸収スペクトルによってスルホン基の吸収より確認でき、これらの組成比は電位差、電導度などの酸・アルカリ滴定により知ることができる。

また、核磁気共鳴スペクトルによりアルキル基やオレフィン性水素などの存在によってその構造を確認することができる。

本発明により得られるスルホン化物重合体は、セメント分散剤、コンクリート分散剤、炭酸カルシウム分散剤、石炭分散剤、石膏分散剤、ピグメント分散剤、石油・石炭混合物分散剤などの分散剤；炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、シリカなどのスケール防止剤、防蝕剤などの水処理剤；吸水ゲル；反応性乳化剤、繊維染色剤などに使用することができる。

また、本発明により得られるスルホン化物重合体は、単独重合体または他の単量体との共重合体とすることによって親水性を高めた樹脂、ゴムの帯電防止、繊維の着色性改良などの多くの用途に使用することが可能である。

50 〔実施例〕

以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

また、実施例中、%および部は、特に断らない限り重量基準である。

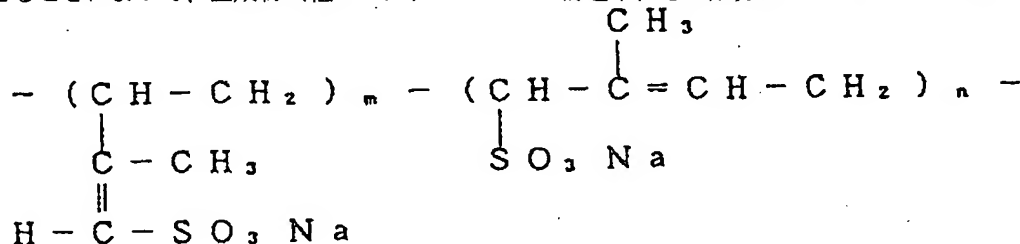
#### 実施例 1

内容積 1ℓ の四つ口フラスコをチッ素置換したのち、あらかじめ脱水、脱酸素処理を施した塩化メチレン 400ml を入れ、次に脱水、脱酸素処理を施したジオキサン 31ml を加え攪拌しながら 5～10℃ に冷却した。

次に、三酸化イオウ 15ml (28.8g=0.36モル) を滴下し、三酸化イオウとジオキサンの錯体を形成させた。さらに、15分間反応させた。

この溶液にイソブレン (2-メチル-1,3-ブタジエン) 24.5g (0.36モル) を溶かした塩化メチレン溶液 150ml を 1 時間かけて滴下し、滴下終了後、さらに 30 分間攪拌を続けた。

次に、水酸化ナトリウム 14.4g を溶解させた水溶液 100ml を加え、フラスコ内圧を減圧にし、徐々にウォーターバスで加熱し、溶媒およびジオキサンを留出させ、除去し、乾固させることによって、生成物 (粗 2-メチル-



(式中、m、n は、重量平均分子量に対応する繰り返し構造単位数を表し、核磁気共鳴スペクトルにより、m:n の比は約 54:46 であることが判明した。)

#### 実施例 2

実施例 1 で合成した MBSN とメタクリル酸との共重合を実施した。

すなわち、MBSN 13g (0.076モル) と、メタクリル酸 6.5 (0.076モル) とを、100ml の耐压ビンに入れ、水 58.5g および過硫酸カリウム 0.20g を加えたのち、打栓し、70℃ で 5 時間重合を行った。

重合体の重合転化率は 74% であり、重量平均分子量は 28,500 であった。

得られた重合体をセルロースチューブで透析し、低分子量分を除去したのち、核磁気共鳴スペクトル ( $^1\text{H-NMR}$ 、第 3 図) および赤外吸収スペクトル (第 4 図) を測定した。

第 3 図の核磁気共鳴スペクトルより、両者の共重合組成を求めたところ、MBSN/メタクリル酸 (モル比) = 29/71 であった。

#### 実施例 3～5

実施例 2 のメタクリル酸の代わりに、アクリル酸、アクリルアミドおよびスチレンスルホン酸ナトリウムを用い、実施例 2 と同様に共重合を実施した。結果を第 1 表

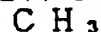
\*1,3-ブタジエン-1-スルホン酸ナトリウム) 50.2g を得た。

この生成物を 300cc の水に溶解させたのち、トルエン 200cc を加え激しく振とうし、トルエン可溶分を抽出し、水溶液を乾固した。

次に、このようにして得られた 2-メチル-1,3-ブタジエン-1-スルホン酸ナトリウム (以下「MBSN」という) 2g を、30ml の耐压ビンに入れ、チッ素置換したのち、過硫酸ナトリウム 0.06g を加え、70℃ の回転重合槽で 2 時間重合を行った。

重合体の重合転化率は 65% であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 分析の結果、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算重量平均分子量 (以下「重量平均分子量」という) は 20,000 であり、またスルホン酸基を滴定により定量したところ 5.5 ミリ当量/g であった。

得られた重合体の核磁気共鳴スペクトル ( $^1\text{H-NMR}$ ) を第 1 図に、また赤外吸収スペクトルを第 2 図に示す。第 1～2 図より、本実施例の重合体は、下記の繰り返し構造単位を主成分にしていることが判明した。



に示す。

実施例 2～5 および第 3～10 図から明らかなように、核磁気共鳴スペクトル ( $^1\text{H-NMR}$ ) および赤外吸収スペクトルにおいて、スルホン化物 (MBSN) と他の単量体との重合体の吸収が認められる。

また、実施例 1 の MBSN 単重合体と実施例 5 のスチレンスルホン酸ナトリウムの共重合体の GPC チャートを第 1 図に示す。

第 11 図から明らかなように、MBSN の単重合体は赤外吸収スペクトル (RI) の検出器によって検出されるが、紫外線吸収スペクトル (UV、波長 254nm) の検出器では検出されないことが分かる。

一方、実施例 5 の MBSN とスチレンスルホン酸ナトリウムとの共重合体は、RI と UV とで検出され、相似形をしている。

このことは、単重合体の混合物であれば UV 検出器において MBSN の単重合体が検出されず、スチレンスルホン酸ナトリウムの単重合体のみが検出されるため RI と UV では、全く違った形となる。このように、本発明である実施例 5 の GPC チャートにおいて、RI と UV で検出されたものが相似形をしているという事実は、共重合体であることを示すものである。

比較例 1

市販試薬であるビニルスルホン酸ナトリウムを用い、実施例 1 と同様に重合を行った。

重合体の重合転化率は32%、重合体の重量平均分子量は約1,000であった。

#### 比較例 2

市販試薬であるアリルスルホン酸ナトリウムを用い、実施例 1 と同様に重合を行った。

重合体の重合転化率は47%、重合体の重量平均分子量\*

第 1

\*は約400であった。

実施例 1 と比較例 1～2 の対比から明らかなように、本発明で使用される単量体（スルホン化物）は、重合転化率が高く、かつ得られる重合体の分子量が高いという特徴を有し、従来公知のビニルスルホン酸ナトリウムやアリルスルホン酸ナトリウムなどに比較して工業原料として優れていることが分かる。

表

|                     | 実施例 1 | 実施例 2           | 実施例 3          | 実施例 4            | 実施例 5                | 比較例 1               | 比較例 2               |
|---------------------|-------|-----------------|----------------|------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| MBSN (モル)           | 0.008 | 0.076           | 0.076          | 0.076            | 0.076                | —                   | —                   |
| 他の単量体の種類およびモル       | —     | メタクリル酸<br>0.076 | アクリル酸<br>0.076 | アクリルアミド<br>0.076 | スチレンスルホン酸Na<br>0.076 | ビニルスルホン酸Na<br>0.008 | アリルスルホン酸Na<br>0.008 |
| ラジカル開始剤(部)          | 3     | 1               | 1              | 1                | 1                    | 3                   | 3                   |
| 溶媒/単量体(重量比)         | 4     | 3               | 3              | 3                | 3                    | 4                   | 4                   |
| 重合転化率 (%)           | 65    | 74              | 67             | 61               | 76                   | 32                  | 47                  |
| 重量平均分子量             | 2,000 | 28,500          | 26,000         | 38,000           | ≥50,000              | 約1,000              | 約400                |
| 重合体のモル比(MBSN/他の単量体) | 100/0 | 29/71           | 60/40          | 74/26            | 45/55                | 0/100               | 0/100               |
| 核磁気共鳴スペクトル          | 第 1 図 | 第 3 図           | 第 5 図          | 第 7 図            | 第 9 図                | —                   | —                   |
| 赤外吸収スペクトル           | 第 2 図 | 第 4 図           | 第 6 図          | 第 8 図            | 第10図                 | —                   | —                   |

#### 実施例 6

実施例 1 の塩化メチレン400mlの代わりに、ジオキサン400mlを用い、20℃にて三酸化イオウと反応させて錯体を形成させた。

次に、この溶液にイソブレン24.5g (0.36モル) を溶かしたジオキサン溶液150mlを1時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに30分間攪拌を続けた。

次に、1.6モル/lの濃度のn-ブチルリチウムのヘキサン溶液を30分間かけて滴下し、さらに30℃にて12時間反応させた。

反応終了後、メタノール300mlを加えたのち、溶媒を除去し、乾固させ、生成物（2-メチル-1,3-ブタジエン-1-スルホン酸リチウム）45.1gを得た。

この生成物を、実施例 1 と同様に重合を行ったところ、重合転化率は9.8%であり、GPC分析の結果、重量平均分子量は9,000であった。

#### 実施例 7

実施例 1 の水酸化ナトリウムの濃度を50%水溶液に変えた。水酸化ナトリウム水溶液を加えたのち、40℃にて5時間攪拌した。生成した沈澱をろ過し、沈澱を真空乾燥することによって無色粉末62.5gを得た。

このスルホン化物の核磁気共鳴スペクトル ( $^1\text{H-NMR}$  および  $^{13}\text{C-NMR}$ ) を第12～13図に、同赤外吸収スペクトルを第14図に、さらに同DSCチャートを実第15図にそれぞれ

示す。

このスルホン化物を用いて、実施例 1 と同様に重合を行ったところ、重合転化率は71%、重量平均分子量41,000の重合体を得た。

#### 実施例 8

実施例 7 と同様に、反応器中に水酸化ナトリウム水溶液を加えたのち、第16図に示した装置を取りつけ、反応系に存在する水を塩化メチレンとともに共沸させ、冷却したのち、塩化メチレンのみ反応系に戻す操作を24時間繰り返したところ、反応系より取り出される水の量は一定になった。

生成した沈澱を真空乾燥することによって、無色粉末65.7gを得た。

実施例 1 と同様に重合を行い、重合転化率75%、重量平均分子量40,000の重合体を得た。

#### 比較例 3

実施例 1 の水酸化ナトリウム水溶液の代わりに、蒸留水500mlを加え、40℃にて5時間攪拌したのち、-600mm Hgに減圧し、加熱することによって有機溶媒を全て除去し、総量200gの水溶液まで濃縮した。この水溶液中の固形分は22.6%であった。この溶液に固形分100部に対し、3部に相当する過硫酸カリウムを加え、実施例 1 と同様に重合を行ったが、重合体は全く得られなかった。

Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1327 (1979) に記

載されているように、水単独では2-スルホ-4-ヒドロキシ-2-ブテン-1-スルホン酸が生じ、目的とする共役ジエンのスルホン化物が得られないためと推定される。

#### 【発明の効果】

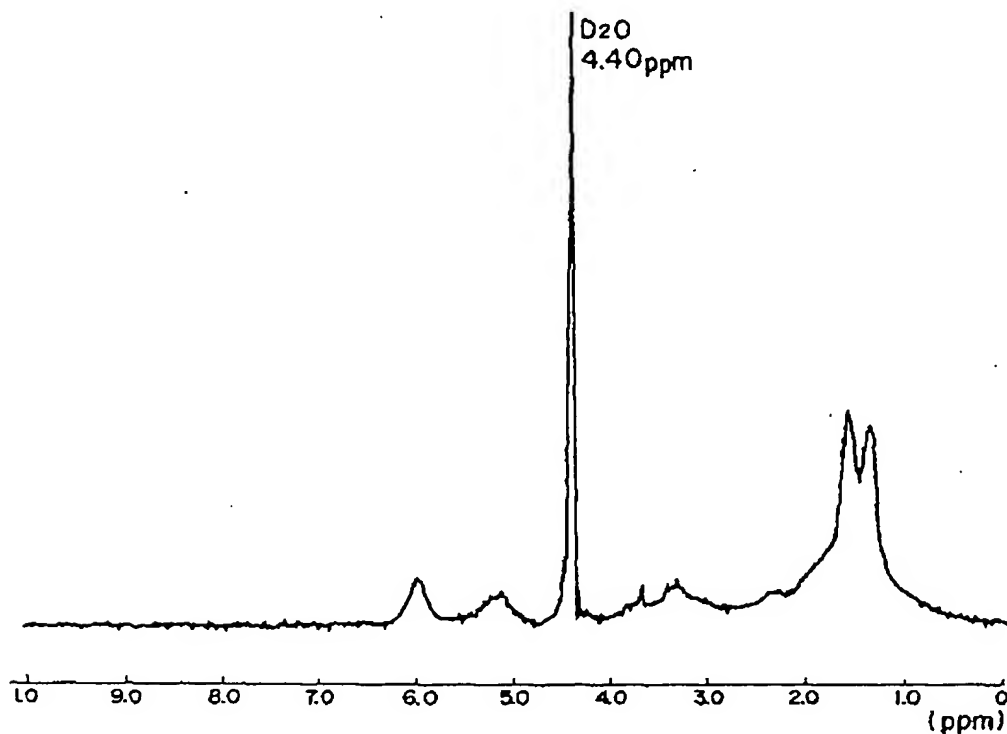
本発明は、強酸性を示すスルホニル基を有し、イオン交換容量が多く、かつ高分子量の重合体を容易に製造することができる。このようにして得られるスルホン化重合体は、各種の分散剤、乳化剤、水処理剤などに有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

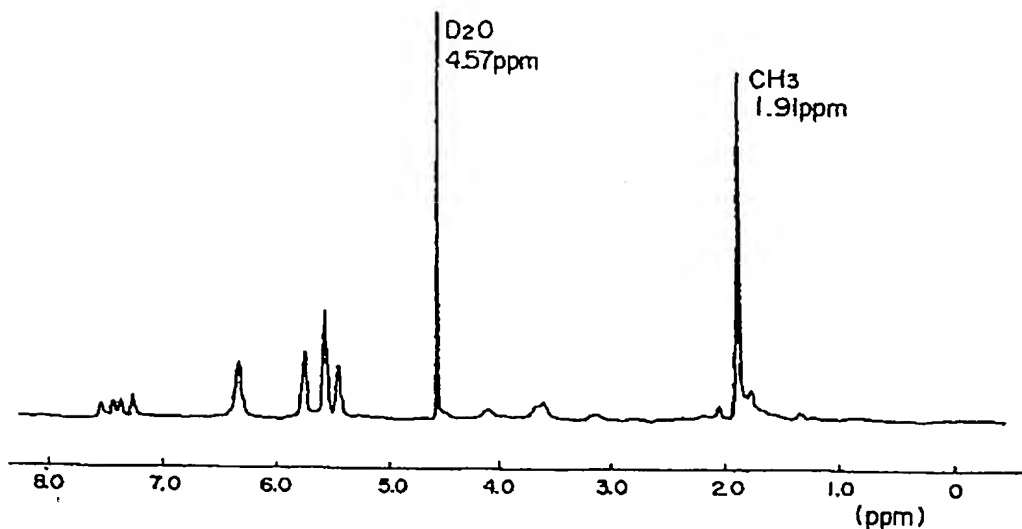
第1、3、5、7および9図はスルホン化物（共）重合体の核磁気共鳴スペクトル（ $^1\text{H-NMR}$ ）、第2、4、6、8および10図はスルホン化物（共）重合体の赤外吸収スペクトル、第11図はスルホン化物共重合体のGPCチャート、第12図は共役ジエンのスルホン化物の核磁気共鳴スペクトル（ $^1\text{H-NMR}$ ）、第13図は同スルホン化物の核磁気共鳴スペクトル（ $^{13}\text{C-NMR}$ ）、第14図は同スルホン化物の赤外吸収スペクトル、第15図は同スルホン化物のDSCチャート、第16図は本発明に使用される反応装置の概略図である。

10

【第1図】

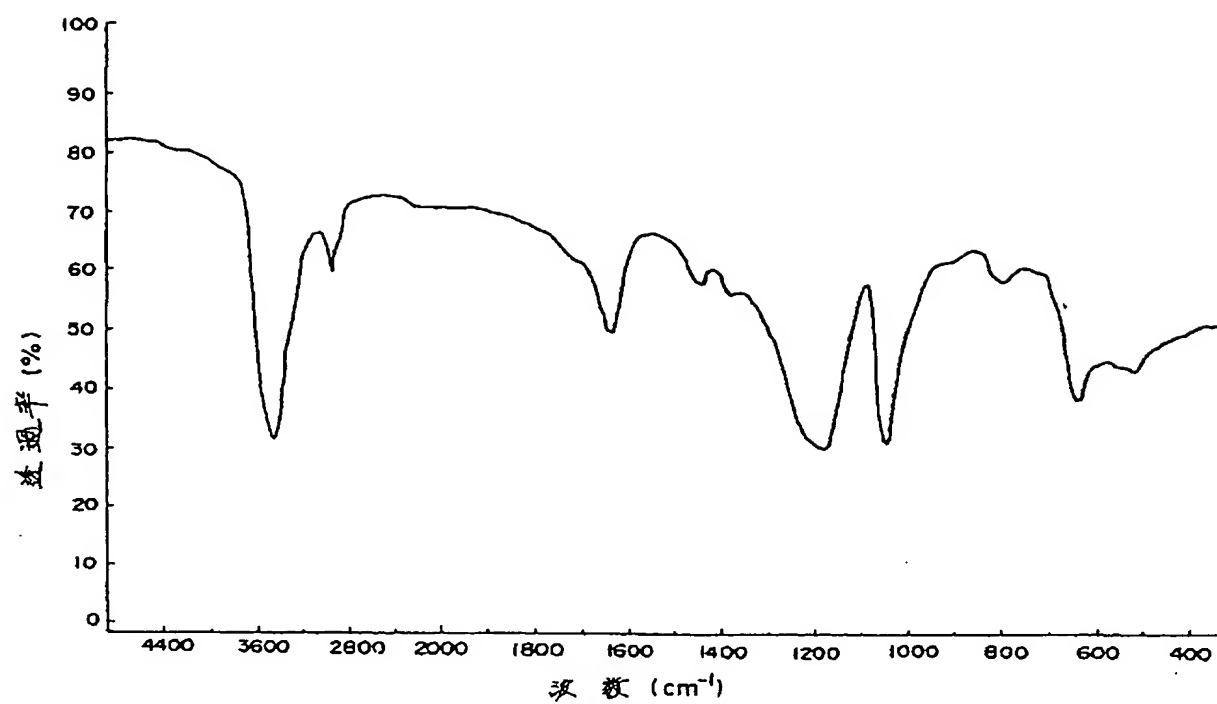


【第12図】

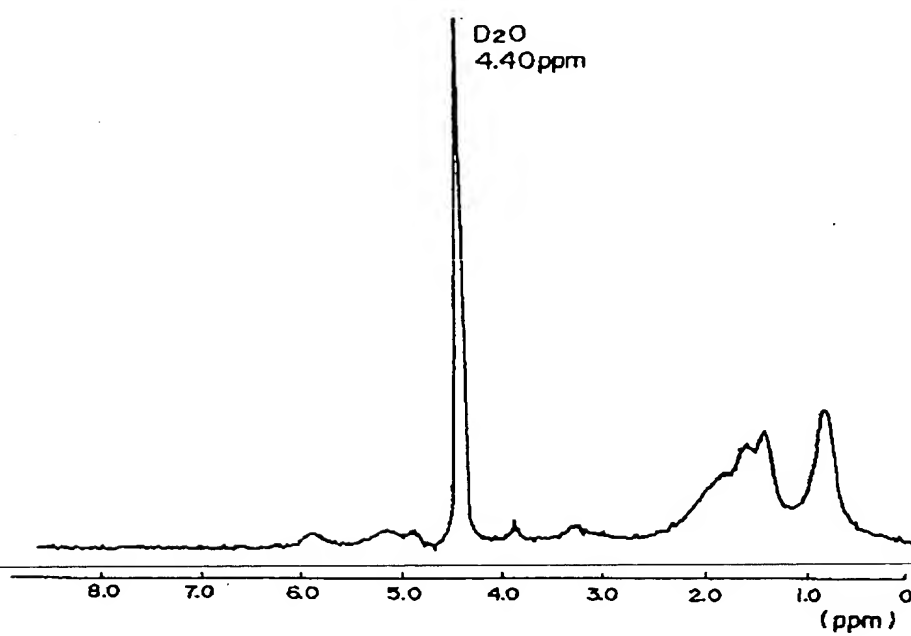


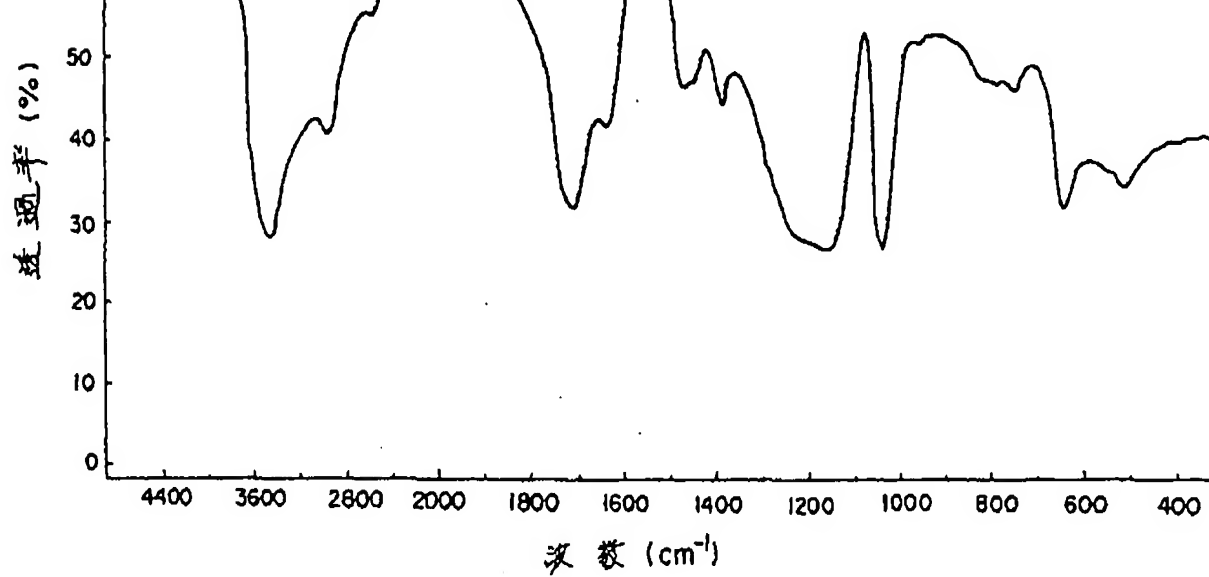


【第2図】

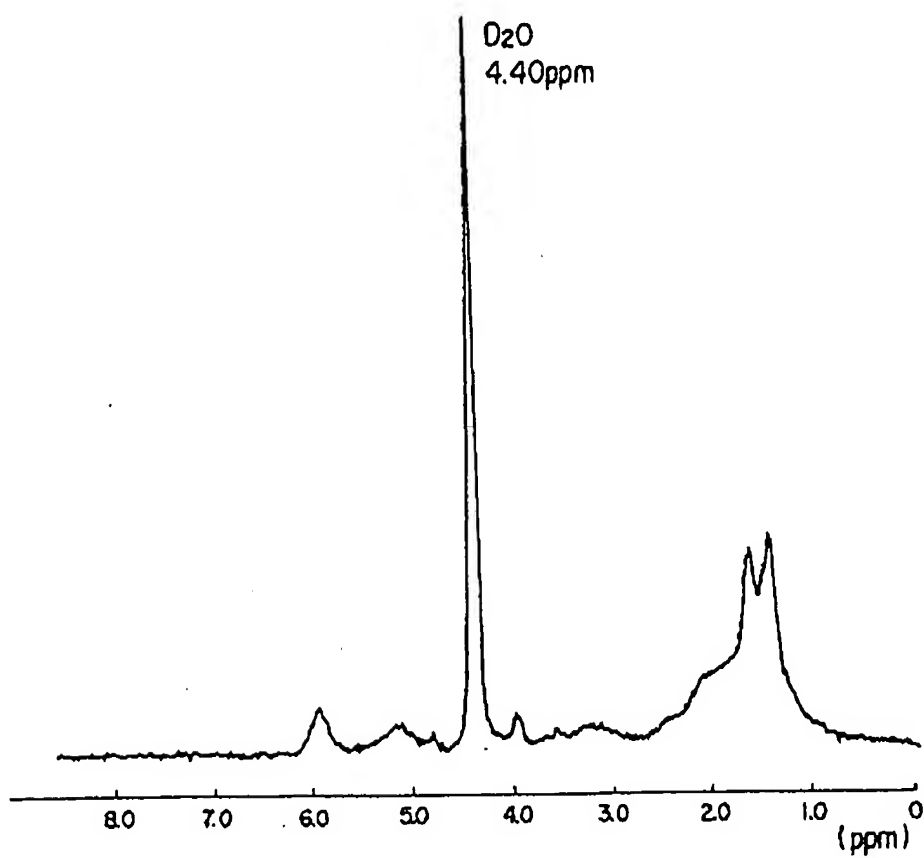


【第3図】

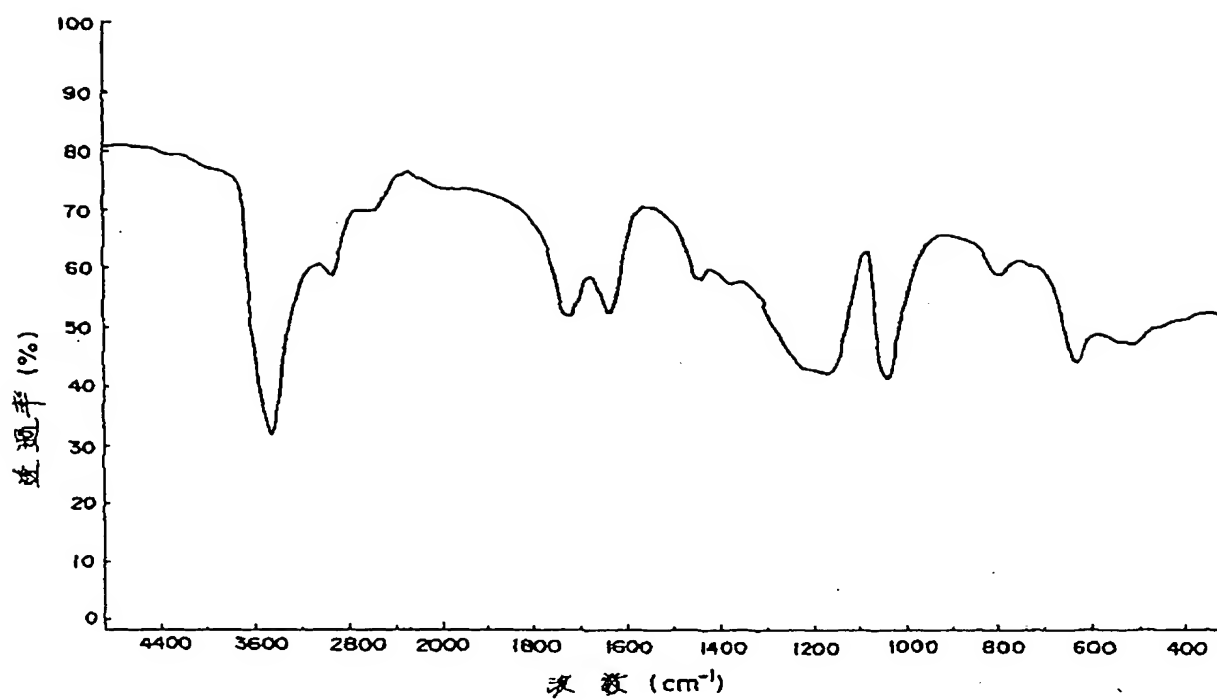




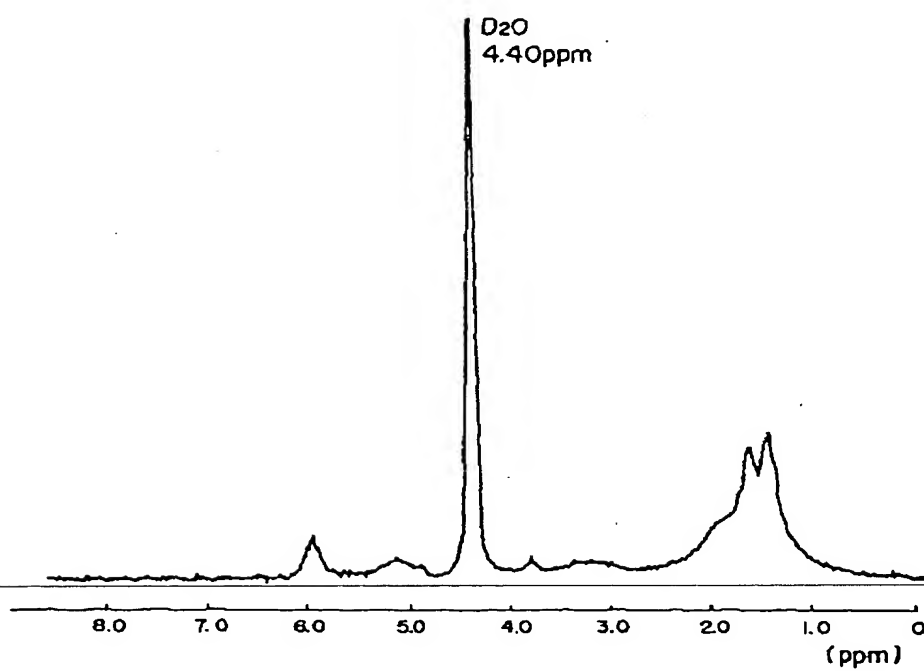
【第5図】

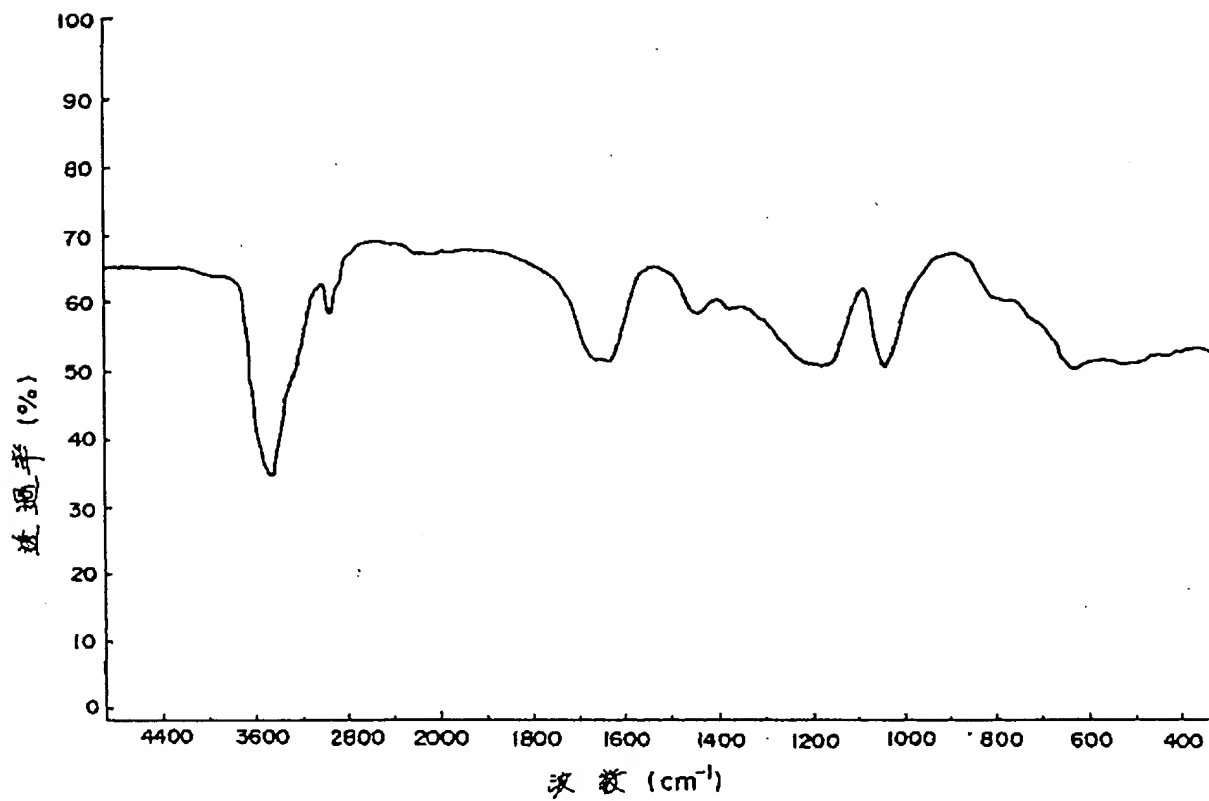


【第6図】

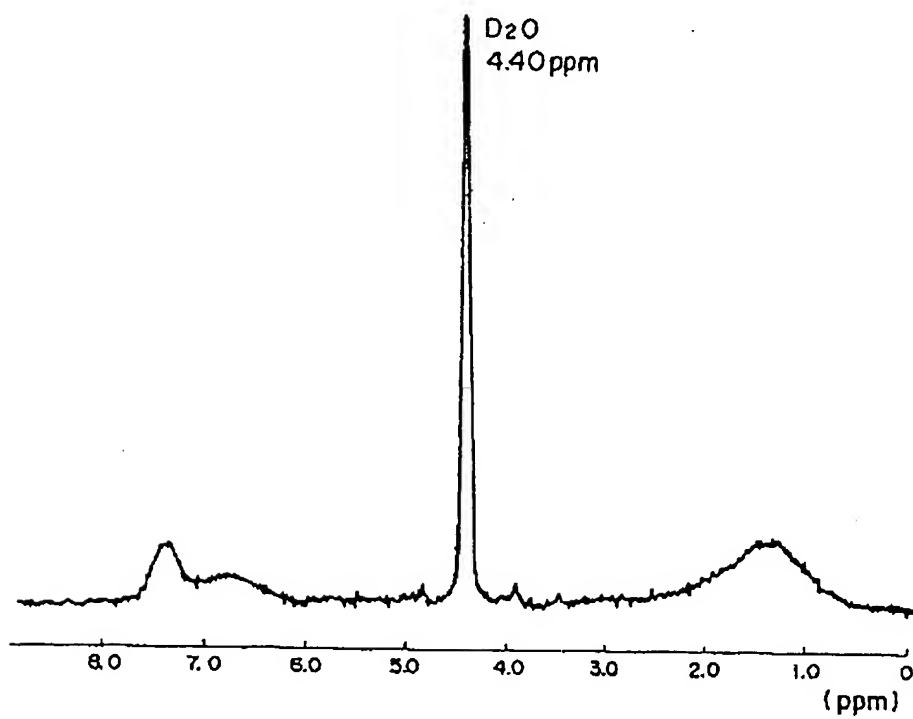


【第7図】

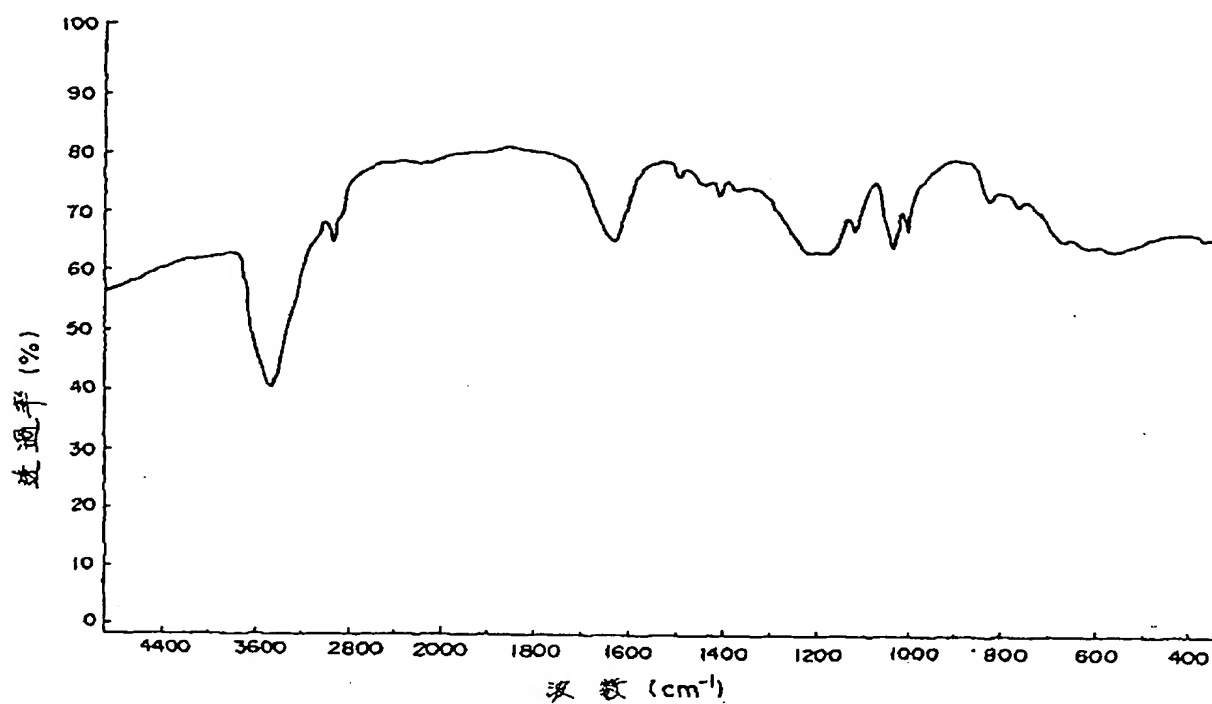




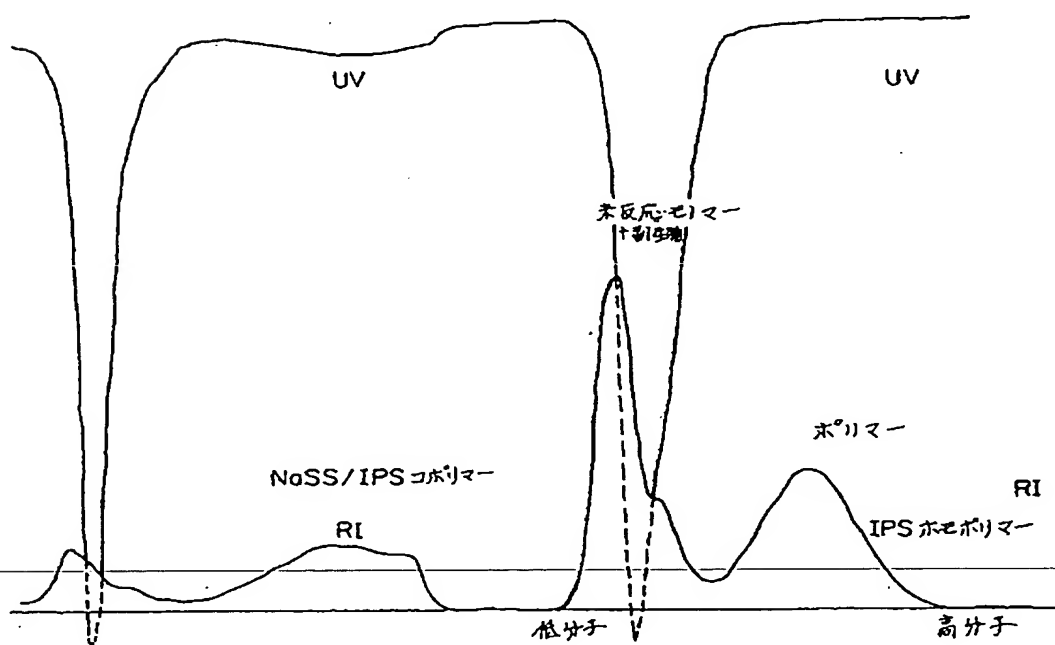
【第9図】



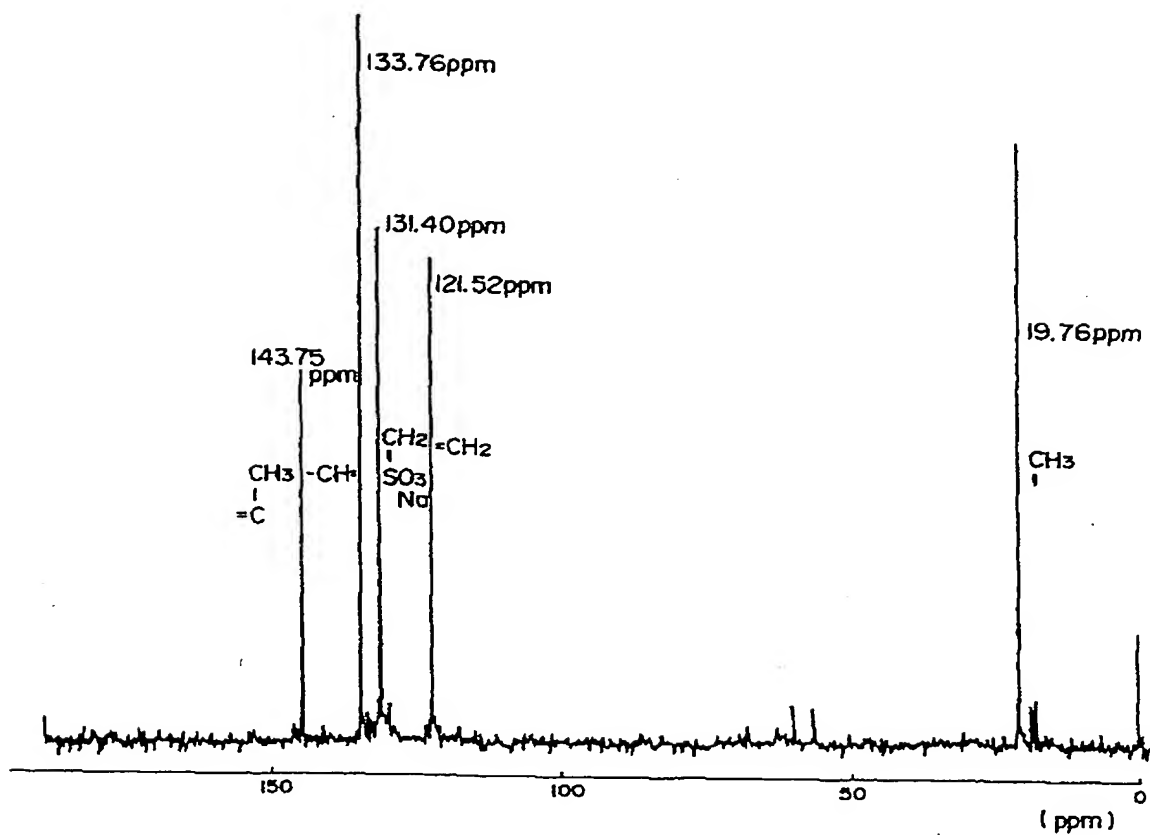
【第10図】



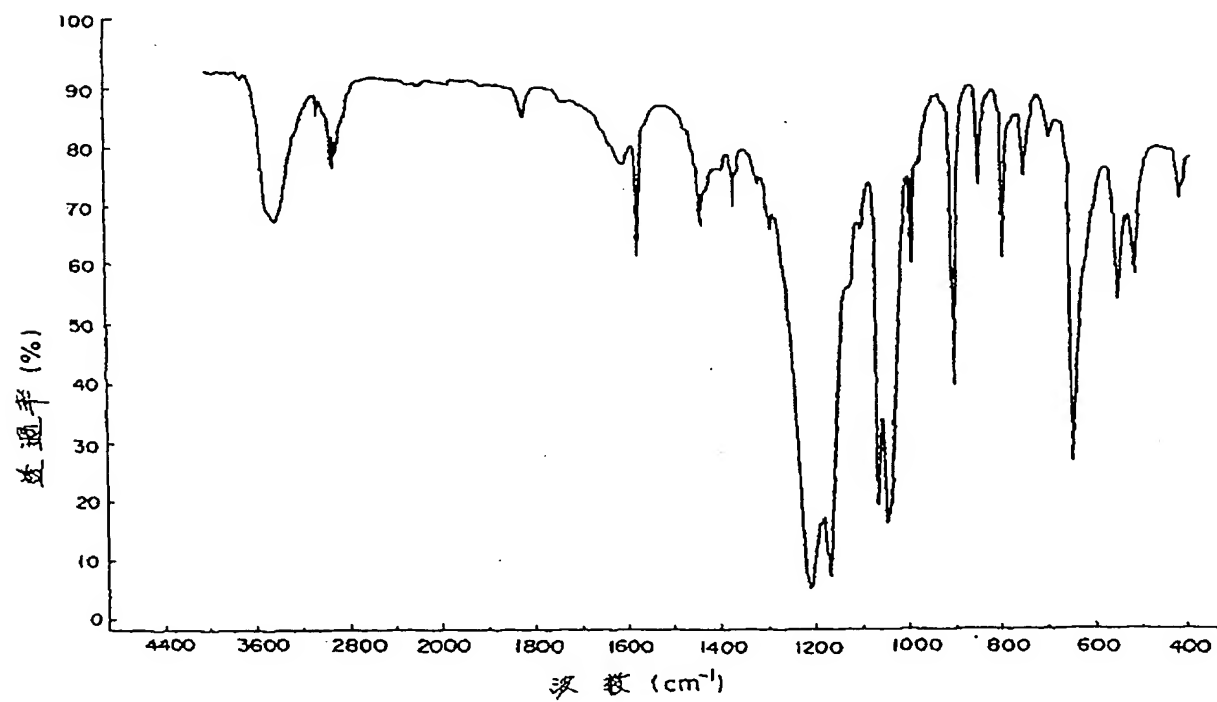
【第11図】



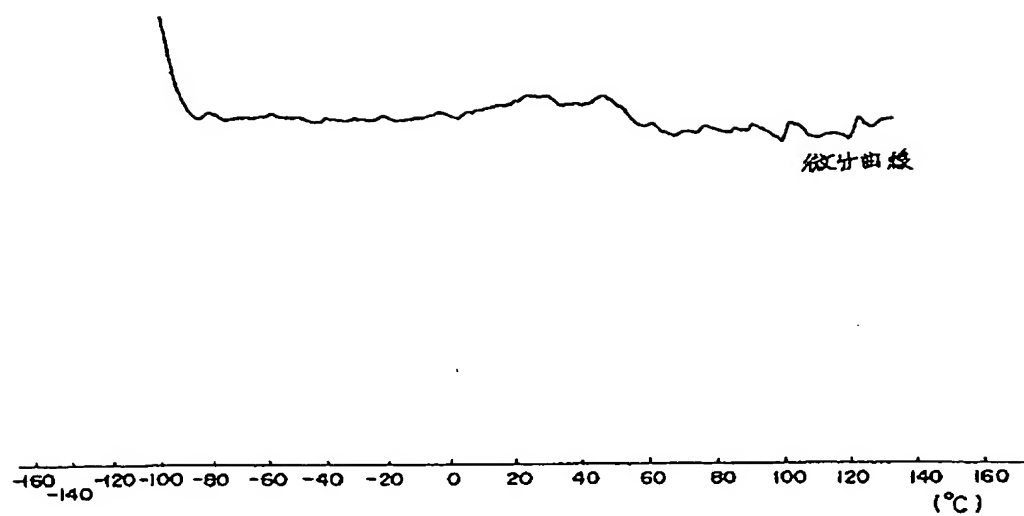
【第13図】



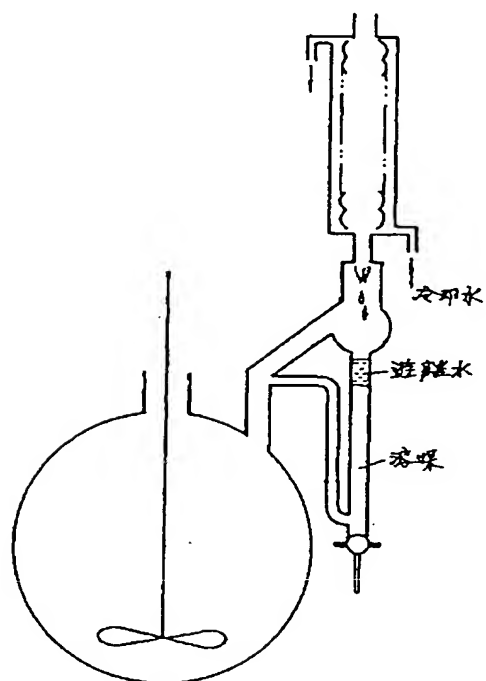
【第14図】



【第15図】



【第16図】



フロントページの続き

(72)発明者 石川 克廣

東京都中央区築地2丁目11番24号—日本  
合成ゴム株式会社内

(56)参考文献 米国特許3639220 (U S, A)

